

## WPI

TI - Resin compsn. for anticorrosive urethane] paint - contains epoxy] ester, terminal hydroxylated polybutadiene and fatty acid ester

AB - J54087737 Compsn. contains (a) 50-100 pts. wt. of an epoxy ester obtd. by the reaction of 1 mole of bisphenol type epoxy resin and 2 moles of fatty acid, (b) 5-50 pts. wt. of end hydroxylated polybutadiene and (c) 5-40 pts. wt. of a fatty acid ester obtd. by the reaction of 1 mole of polyvalent alcohol contg. 3 hydroxyl gps. in one molecule and 1 mole of fatty acid.

- As the bisphenol type epoxy resin, Epikote 828 having a low molecular wt. is pref. used from the viewpoint of the anticorrosive property, etc. of the paint film. The reaction of bisphenol type epoxy resin and fatty acid is performed pref. at 150-200 degrees C, opt. in the presence of quat. ammonium salt. The end hydroxylated polybutadiene having a molecular wt. of 1000-4000 and contg. 2-4 hydroxyl gps. in one molecule is pref. used. The compsn. is cured in the presence of polyfunctional isocyanates (e.g. tolylene diisocyanate).

PN - JP54087737 A 19790712 DW197934 000pp

PR - JP19770156904 19771226

PA - (HITB ) HITACHI CHEM CO LTD

MC - A05-G A10-E01 A12-B04C G02-A05E

DC - A21 A25 G02

IC - C09D3/72 ;C09D5/08

AN - 1979-62244B [34]

## PAJ

TI - RESIN COMPOSITION FOR ANTICORROSIVE URETHANE COATING

AB - PURPOSE:A resin composition for urethane coating having high anticorrosive property for long periods of time that is composed of a specific epoxy ester, a polybutadiene hydroxylated on chain terminals, and fatty acid esters.

- CONSTITUTION:Said composition comprises (A) 50-100 parts by wt of an epoxy ester prepared by the reaction between 1 mole of a bisphenol type epoxy resin and 2 moles of fatty acids as fatty acids from linseed ro castor oil at 150-200 deg.C, (B) 5-50 parts of a polybutadiene hydroxylated on chain terminals with a molecular weight of 1000-4000 and 2-4 hydroxyl groups per molecule of polybutadiene and (C) 5-40 parts of fatty acid esters resulting from the reaction of 1 mole of polyhydric alcohol with 3 hydroxyl groups in one molecule and 1 mole of fatty acids.

PN - JP54087737 A 19790712

PD - 1979-07-12

ABD - 19790912

ABV - 003109

AP - JP19770156904 19771226

GR - C058

PA - HITACHI CHEM CO LTD

IN - SEKIGUCHI MASATSUGU; others: 02

I - C09D5/08 ;C09D3/72

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—87737

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 09 D 5/08  
C 09 D 3/72

識別記号 ⑭日本分類  
24(3) C 1  
24(3) B 814

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)7月12日  
7167—4 J  
2102—4 J

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯防食ウレタン塗料用樹脂組成物

⑰特 願 昭52—156904  
⑱出 願 昭52(1977)12月26日  
⑲発 明 者 関口正継  
日上市東町四丁目13番1号 日  
立化成工業株式会社山崎工場内  
同 鈴木芳広  
日上市東町四丁目13番1号 日

立化成工業株式会社山崎工場内  
⑳発 明 者 前川磐雄  
日上市東町四丁目13番1号 日  
立化成工業株式会社山崎工場内  
㉑出 願 人 日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿二丁目1番  
1号  
㉒代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

発明の名称

防食ウレタン塗料用樹脂組成物

特許請求の範囲

1. ビスフェノール型エポキシ樹脂1モルに脂肪酸2モルを反応させて得られるエポキシエステル50～100重量部、末端ヒドロキシル化ポリブタジエン5～50重量部および1分子中に3個のヒドロキシル基を有する多価アルコール1モルと脂肪酸1モルを反応させて得られる脂肪酸エステル5～40重量部を含有してなる防食ウレタン塗料用樹脂組成物。
2. エポキシエステルが60～90重量部、末端ヒドロキシル化ポリブタジエンが20～40重量部、脂肪酸エステルが10～30重量部である特許請求の範囲第1項記載の防食ウレタン塗料用樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は防食性のすぐれたウレタン塗料用樹脂組成物に関するものである。

防食塗料としては従来よりタールウレタン塗料あるいはタールエポキシ塗料が使用されており、防食性、作業性はすぐれているがタールが発がん性物質を含有しているため、年々使用が規制される方向にある。また最近では、塗装工程における人件費の高騰により長期防食に耐えうる塗料の開発が望まれている。

本発明者らはこれらの要求を満たすべく、新しい塗料用樹脂の開発を行ない、エポキシエステル、可とう性付与剤であるポリブタジエンおよび脂肪酸エステルを組み合わせることにより、防食性のすぐれたポリウレタン塗料用樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明はビスフェノール型エポキシ樹脂1モルに脂肪酸2モルを反応させて得られるエポキシエステル50～100重量部、末端ヒドロキシル化ポリブタジエン5～50重量部および1分子中に3個のヒドロキシル基を有する多価アルコール1モルと脂肪酸1モルを反応させて得られる脂肪酸エステル5～40重量部を含有してなる

防食ウレタン塗料用樹脂組成物に関するものである。

以下本発明について詳細に説明する。

エポキシエステルに使用されるビスフェノール型エポキシ樹脂としては、エピコート828、1001、1004などがあり、このうち低分子量のエピコート828が防食性および塗膜特性の両方の面から好ましい。脂肪酸としては、アミノ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸などが使用される。

上記のエポキシ樹脂と脂肪酸の反応温度は150～200℃の範囲が好まれ、必要に応じて第四級アンモニウム塩などの触媒を使用してもよい。

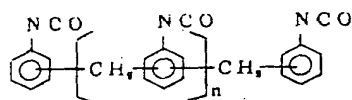
末端ヒドロキシル化ポリブタジエンとしては、通常市販されている末端ヒドロキシル化ポリブタジエン（たとえば出光石油化学株式会社製ヒドロキシル化ポリブタジエン商品名Poly bd<sup>®</sup>液状ゴムR-45M、R-45HT、CS-15、CN-15などがある。）のほか末端カルボン酸ポリブタジエンの末端カルボン酸にトリメチロ

ールプロパンなどの多価アルコールを反応させて得られる末端ヒドロキシル化ポリブタジエンも用いられる。末端ヒドロキシル化ポリブタジエンの分子量は1000～4000のものが好まれ、またポリブタジエン1分子当りのヒドロキシル基は特に制限されないが2～4個の範囲が好まれる。

脂肪酸エステルの製造に使用される1分子中に3個のヒドロキシル基を有する多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが使用される。脂肪酸としてはアミノ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸などが用いられるが脂肪酸中にヒドロキシル基を有するヒマシ油脂肪酸が特に好ましい。

これらのエポキシエステル、末端ヒドロキシル化ポリブタジエン、脂肪酸エステルの配合割合はそれぞれ50～100重量部対5～50重量部対5～40重量部にすることが必要であり、特に好ましい配合割合は60～90重量部対20～40重量部対10～30重量部である。本発明になる防食ウレタン塗料用樹脂組成物は、多官能イソシ

アネートで硬化されるが、使用される多官能イソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの二官能イソシアネート、(I)式で示されるようなポリメチレンポリフェニルイソシアネート〔nは2～5の範囲が好ましい〕



〔I〕

などが使用されるが、とくにポリメチレンポリフェニルイソシアネートが好まれる。

また硬化の際にヒドロキシル基とイソシアネートの反応促進剤としてジブチルチンジラウレート、第三級アミンなどを添加してもよい。

以下に本発明の実施例を示すが、実施例は本発明を説明するためのものであり、限定するものではない。なお「部」はすべて「重量部」を意味する。

#### 実施例1

ビスフェノール型エポキシ樹脂エピコート828 475部、アミノ油脂肪酸282部、触媒として第四級アンモニウム塩のカチオンM、1.00 23部を150℃で4時間および170℃で3.5時間反応させ酸価26のエポキシエステルを得た。

ヒマシ油脂肪酸295部、トリメチロールプロパン134部、トルエン13部を180℃で3時間トルエン還流下で反応させ、さらに210℃で1.5時間トルエンを留出させながら反応させ酸価3.8の脂肪酸エステルを得た。

エポキシエステル70部、両末端ヒドロキシル化ポリブタジエン（分子量約3000出光石油化学株式会社製商品名Poly bd<sup>®</sup>液状ゴムR-45M）30部、脂肪酸エステル10部、シンナ30部をよく混合し、多官能イソシアネートとしてポリメチレンポリフェニルイソシアネートPAPI（イソシアネート当量130、化成アップジョン株式会社製商品名）50部を加えよくかきまぜ、鉄板に厚さ100μになるよう塗布した。

塗膜は約2時間後タックフリーになり、6日後

の塗膜硬さ（鉛筆硬度）は4Bであり、良好な塗膜外観を与えた。

塗膜特性および耐食性試験結果を表1に示したが非常にすぐれていた。

#### 実施例 2

エビコート828 190部、ヒマシ油脂脂肪酸295部、カチオンM、100 1.5部を150℃で5.5時間および170℃で1時間反応させ、酸価1.5のエポキシエステルを得た。

両末端がカルボン酸であるポリブタジエンハイカーCTBN（1300×8、分子量3400字部興産株式会社製、商品名）178.9部、トリメチロールプロパン13.4部、トルエン6部をトルエン還流下150℃で1時間および185℃で4時間反応させさらにトルエンを留出させながら185℃で2時間反応させ酸価6.5の末端ヒドロキシル化ポリブタジエンを得た。

エポキシエステル70部、末端ヒドロキシル化ポリブタジエン30部および実施例1で得た脂肪酸エステル20部、シンナ30部をよく混合し、

PAPI60部を加えよくかきませ鉄板に厚さ100

μになるよう塗布した。

塗膜は約2時間後タックフリーになり、6日後の塗膜硬さは4Bであり、良好な塗膜外観を与えた。

塗膜特性および耐食性試験結果を表1に示したが非常にすぐれていた。

以下余白

表1 塗膜特性および耐食性試験

特 性		実施例 1	実施例 2
塗 膜 特 性	外 観	良好	良好
	鉛筆硬さ	4B	4B
	デュボン衝撃 1/2インチ×1Kg	50cm以上	50cm以上
	エリクセン押出し	7mm以上	7mm以上
	・ごばん目剥離 (ごばん目1mm、セロテープ剥離)	異常なし	異常なし
耐 食 性	5%水酸化ナトリウム溶液 (25℃)	30日異常なし	30日異常なし
	5%硫酸水溶液 (25℃)	30日異常なし	30日異常なし
	耐塩水噴霧性 (5%食塩水, 50℃)	300時間異常なし	300時間異常なし
	耐沸水性 (100℃)	10時間異常なし	10時間異常なし